

日本国特許庁  
特許協力条約に基づいて国際公開された日本語特許出願

Int.Cl.<sup>5</sup> 謙別記号  
G 02 B 1/04

出願番号 特願平 1 - 504942

(平成 2 年 4 月 5 日発行)

部門(区分) 6(2)  
審査請求 未請求  
予備査請求 未請求

WO 89/10575

1989年11月2日 (02.11.89)

A1	(11) 國際公開番号 (43) 國際公開日	WO 89/10575 1989年11月2日 (02.11.89)
<p>(21) 國際出願番号 (22) 國際出願日 (30) 優先権データ 特願昭63-105466 1988年4月30日 (30. 04. 88) J.P (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 三井東京化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 全村芳信 (KANENIURA, Yoshinobu)(JP/JP) 〒244 神奈川県横浜市保土ケ谷区保島町2882 Kanagawa, (JP) 三川道好 (SASAGAWA, Katsuyoshi)(JP/JP) 〒223 神奈川県横浜市港北区新吉田1510 Kanagawa, (JP) 今井雅元 (INAII, Masao)(JP/JP) 〒246 神奈川県横浜市保土ケ谷区保戸1-11-10 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 吾林 忠 (WAKABAYASHI, Tadashi) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル6階 Tokyo, (JP)</p>	<p>PCT/JP89/00454 1989年5月1日 (01. 05. 89)</p> <p>(81) 指定国 AT(欧洲专利), AU, BE(欧洲专利), BR, CH(欧洲专利), DE(欧洲专利), FR(欧洲专利), GB(欧洲专利), IT(欧洲专利), JP, KR, LU(欧洲专利), NL(欧洲专利), SE(欧洲专利), US, 添付公開著類</p>	<p>国際公開登録簿</p>

(54) Title: HIGH REFRACTIVE INDEX LENS AND METHOD FOR ITS PRODUCTION  
(54) 発明の名称 高屈折率レンズおよびその製造法  
(57) Abstract

This invention relates to a polysulfide resin lens and a method of its production comprising cast polymerisation of a mixture of an epoxy/episulfide resin having at least two epoxy groups and/or episulfide groups in one molecule, at least bifunctional polythiol and an internal mold releasing agent. The present invention provides a lens having excellent optical characteristics and high planar accuracy.

㊟ この公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係がありません。

## (57) 要約

本発明は、一分子中に二個以上のエポキシ基および／またはエピスルフィド基を有するエポキシ／エピスルフィド樹脂と二官能以上のポリチオールと内部離型剤の混合物を注型重合することにより得られるポリスルフィド系樹脂製レンズおよびその製造法であり、良好な光学物性と高い面精度を有するレンズを提供するものである。

日月 細  
高屈折率レンズおよびその製造法

技術分野

本発明はポリスルフィド系樹脂製レンズ及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、一分子中に2個以上のエポキシ基および/またはエピスルフィド基を有するエポキシ/エピスルフィド樹脂（以下、エポキシ樹脂と称する）と、2官能以上のポリチオールと内部離型剤の混合物を注型重合して得られるポリスルフィド系樹脂製レンズおよびその製造方法に関するものである。

プラスチックレンズは、無機レンズに比べて軽量で割れにくく、染色が可能なため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

背景技術

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）（以下、D.A.C.と称す）をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であることなどの種々の特徴を有している。

れるが、D.A.C.等熱硬化性樹脂を素材とする場合には、注型成型法が用いられる。この場合、レンズとモールド型の離型性が重要であり、離型が早すぎるとレンズの表面が乱れたり、亞みが生じやすく、逆に離型が困難になるとモールド型の剥離が起こる。離型剤としてD.A.C.にリン酸ブチルを用いることが知られているが、通常はレンズの物性上、内部離型剤は用いないのが好ましいとされている。（美馬精一、ポリマーダイジェスト、3、39（1984）等）

しかし、一般にエポキシ樹脂系レンズ注型時は、レンズとモールドとの密着性が良く、通常、レンズとモールドの離型は困難である。

前述の公知のエポキシ樹脂によるレンズは、D.A.C.を用いたレンズよりも屈折率は向上するものの、まだ、不充分であったり、また、屈折率を向上させるために、分子内に多數のハロゲン原子或いは、芳香環を有する化合物を用いてるために、分散が大きい、耐候性が悪い、あるいは比重が大きいといった欠点を有している。

一方、本出願人は、エポキシ樹脂系レンズ注型時の離型性改良法としてモールドを外部離型剤で処理する方法やポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法を試みた。

しかしながら、モールドにフッ素やシリコン系外部

しかしながら、屈折率が無機レンズ ( $n = 1.52$ ) に比べ  $n = 1.50$  と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。この為、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

一方、高屈折率を有する樹脂として、エポキシ樹脂とアクリル酸やメタアクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレート化合物をラジカル重合して得られる樹脂（特開昭58-164607号等）、エポキシ樹脂を酸無水物によって硬化させた樹脂（特開昭58-164618号、同59-22001号）やそれにビニル单量体を混合して硬化させた樹脂（同58-164617号）、さらにエポキシ樹脂をフェノール性水酸基を有する芳香族系化合物で硬化させた樹脂（同63-24201号）、エポキシ樹脂のみを共重合させた樹脂（同59-93720号）が提案されている。

しかし、エポキシ樹脂をポリチオールで硬化させてレンズを得る技術は知られていない。

一方、プラスチックレンズは高度な面精度、光学歪み計で歪みが発見されない程の光学的均質性、高度な透明性を要求される気泡の全くない剛体である。

一般に、プラスチックレンズの加工方法として、切削研磨、熱プレス成形、注型成型、射出成型が用いら

離型剤を用いて離型膜を形成させる方法は、離型膜の厚さが一定になりにくく、従って、レンズ表面の面精度を維持することが困難なこと、離型膜の一部または全部が重合したレンズの表面や内部に移行するため、表面状態を著しく悪くすること、具体的には表面にムラを生じたりレンズが渦るなどの問題があった。それに加え、モールドを繰り返し使用するに際し、その都度、モールドの離型剤処理が必要となって、工業的なレンズ成型方法としては、煩雑な上にレンズ生産性が落ち、極めて不経済であることもわかった。一方、ポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法では、温度により樹脂モールドが変形するため、成型したレンズの面精度が悪く、光学レンズ、眼鏡レンズなど高度な面精度を要求される分野では、使用が難しいことがわかった。

このような状況に鑑み、本発明者らは、エポキシ樹脂と2官能以上のポリチオールと内部離型剤との混合物を注型重合して得られるポリスルフィド系樹脂製レンズが、優れた光学物性と、一般に使用されるガラスモールドを使用してモールド表面の特別な離型処理なしに高度な面精度と優れた透明性を有するレンズを工業的にも極めて効率よく製造しうることを見出し、本発明に到達した。

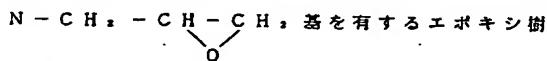
発明の開示

即ち、本発明は、一分子中に2個以上のエポキシ基および/またはエピスルフィド基を有するエポキシ樹脂と、2官能以上のポリチオールと内部離型剤の混合物を注型重合して得られるポリスルフィド系樹脂製レンズおよびその製造方法に関する。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のエポキシ樹脂としては、たとえば次のようなものが挙げられる。

##### (i) アミン系エポキシ樹脂



脂で、例えば、N,N,N',N' - テトラグリシジルシアミノフェニルメタン、メタ-N,N - ジグリシジルアミノフェニルグリシジルエーテル、N,N,N',N' - テトラグリシジルテレフタルアミドなどのよう、アミノ基やアミド基を有する化合物と、エピクロルヒドリン、メチルエピクロルヒドリン、エピプロムヒドリンなどのエピハロヒドリンとから合成される樹脂。

アミノ基を有する化合物の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、メタキシリレンジアミン、バラキシリレンジアミン、メタアミノベンジルアミン、バラアミノベンジルアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノ

フェノール系化合物の具体例としては、ハイドロキノン、カテール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン、臭素化ビスフェノールA、ノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、テトラフェニルエタン、トリフェニルエタンなどが挙げられる。

##### (ii) アルコール系エポキシ樹脂

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオベンチルグリコールジグリシジルエーテルなどのよう、アルコール系化合物とエピハロヒドリンから合成することができる樹脂である。

アルコール系化合物の具体例としては、エチレンケリコール、ジエチレンケリコール、トリエチレンケリコール、ポリエチレンケリコール、プロピレンケリコール、ジプロピレンケリコール、ポリプロピレンケリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオベンチルグリコール、ジブロモネオベンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ベンタエリスリトール、ポリカブロラクトン、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリブタジエンケリコール、水添ビスフェノールA、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物などの多価アルコール、およびこれら多価アル

シクロヘキサン、メタフェニレンジアミン、バラフェニレンジアミン、ベンジルアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルサルファイド、ジアミノジフェニルケトジ、ナフタレンジアミン、アニリン、トルイシン、メタアミノフェノール、バラアミノフェノール、アミノナフトールなどが挙げられる。

またアミド基を有する化合物の具体例としては、タルアミド、イソタルアミド、テラタルアミド、ベンズアミド、トルアミド、バラヒドロキシベンズアミド、メタヒドロキシベンズアミなどが挙げられる。

これらのアミノ基またはアミド基を有する化合物において、アミノ基又はアミド基以外のヒドロキシリ基、カルボキシリ基、メルカブト基などのエピハロヒドリンと反応する基を有する場合、これらのエピハロヒドリンと反応する基の一部または全部がエピハロヒドリンと反応し、エポキシ樹脂で置換されていてもよい。

##### (iii) フェノール系エポキシ樹脂

このタイプの樹脂は、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポトートYDCN-220(東都化成株式会社の商品)などのように、フェノール系化合物とエピハロヒドリンから合成することができる。

コレルと多価カルボン酸から作られるポリエステルポリオールなどが挙げられる。

##### (iv) 不飽和化合物のエポキシ化物

シクロペントジエンエポキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセンエポキシド、ユニオンカーバイト社の商品名 ERL-4221、ERL-4234、ERL-4299などで知られる不飽和化合物のエポキシ化物などが挙げられる。

##### (v) グリシジルエステル系エポキシ樹脂

テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどのよう、カルボン酸とエピハロヒドリンから合成することができる樹脂。

カルボン酸の具体例としては、アシピン酸、セバチニ酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、タル酸、イソタル酸、テラタル酸、テトラヒドロタル酸、メチルテトラヒドロタル酸、ヘキサヒドロタル酸、ヘット酸、ナジック酸、マレイン酸、フマル酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチルシクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸などの多価カルボン酸が挙げられる。

##### (vi) ウレタン系エポキシ樹脂

(iii) で挙げた多価アルコールとジイソシアナート

およびグリシドールとから合成することができる。

ジイソシアナートの具体例としてはトリレンジイソシアナート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロシイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナートなどが挙げられる。

#### (vii) 脂環型エポキシ樹脂

3.4-エポキシシクロヘキシル-3.4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、2-(3.4-エポキシシクロヘキシル-5.5-スピロー-3.4-エポキシ)シクロヘキサン-メタージオキサン、ビス(3.4-エポキシシクロヘキシル)アジベートなどの脂環型エポキシ樹脂などが挙げられる。

#### (viii) その他のエポキシ樹脂

トリスエポキシプロピルイソシアヌレート、グリシル(メタ)アクリレート共重合体、さらに前記したエポキシ樹脂のジイソシアナート、ジカルボン酸、多価フェノールなどによる変性樹脂などが挙げられる。

さらに(i)～(viii)のエポキシ樹脂のエポキシ基の一部又は全部をエピスルフィド基に変換したエポキシ樹脂が挙げられる。

これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種

ト)、エチレングリコールビス(3-メルカブトプロピオネート)、トリメテロールプロパンビス(2-メルカブトアセテート)、トリメテロールプロパンビス(3-メルカブトプロピオネート)、ベンタエリスリトールテトラキス(2-メルカブトアセテート)、ベンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)などの脂肪族ポリチオールおよびそれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換化合物、1.2-ジメルカブトベンゼン、1.3-ジメルカブトベンゼン、1.4-ジメルカブトベンゼン、1.2-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン、1.3-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン、1.4-ビス(メルカブトエチル)ベンゼン、1.2-ビス(メルカブトエチル)ベンゼン、1.3-ビス(メルカブトエチル)ベンゼン、1.4-ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1.2-ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1.3-ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1.4-ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1.2-ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1.3-ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1.4-ビス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1.2,3-トリメルカブトベンゼン、1.2,4-トリメルカブトベンゼン、1.3,5-トリス(メルカブトメチル)ベンゼン、1.2,3,4-トリス(メルカブトメチル)ベンゼン、1.2,3,5-トリス(メルカブトメチル)ベンゼン、1.2,4,5-トリス(メルカブトメチル)ベンゼン、1.2,3,4,5-テトラメルカブトベンゼン、1.2,3,4-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1.2,3,4-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1.2,3,5-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1.2,4,5-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1.2,3,4-テトラキス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1.2,3,5-テトラキス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1.2,4,5-テトラキス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1.2,3,4-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン

以上を混合して用いてもよい。

また2官能以上のポリチオールとしては、例えば、メタンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,1-プロパンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、2,2-プロパンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,2,3-プロパントリチオール、1,1-シクロヘキサンジチオール、1,2-シクロヘキサンジチオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3-ジチオール、ビシクロ(2,2,1)-ヘプタ-exo-cis-2,3-ジチオール、1,1-ビス(メルカブトメチル)シクロヘキサン、チオリンゴ酸ビス(2-メルカブトエチル)、2,3-ジメルカブトコハク酸(2-メルカブトエチルエステル)、2,3-ジメルカブト-1-プロパノール(2-メルカブトアセテート)、2,3-ジメルカブト-1-プロパノール(3-メルカブトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカブトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカブトプロピオネート)、1,2-ジメルカブトプロビルメチルエーテル、2,3-ジメルカブトプロビルメチルエーテル、2,2-ビス(メルカブトメチル)-1,3-プロパンジチオール、ビス(2-メルカブトエチル)エーテル、エチレングリコールビス(2-メルカブトアセテート)

ルカブトメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラメルカブトベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトメチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトエチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン

ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトエチレンオキシ)ベンゼン、2,2'-ジメルカブトビフェニル、4,4'-ジメルカブトビフェニル、4,4'-ジメルカブトビベンジル、2,5-トルエンジチオール、3,4-トルエンジチオール、1,4-ナフタレンジチオール、1,5-ナフタレンジチオール、2,6-ナフタレンジチオール、2,7-ナフタレンジチオール、2,4-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、4,5-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、9,10-アントラセンジメタンチオール、1,3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチオール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4-ジ(p-メルカブトフェニル)ベンタンなどの芳香族ポリチオール、また2,5-ジクロロベンゼン-1,3-ジチオール、1,3-ジ(p-クロロフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、3,4,5-トリブロム-1,2-ジメルカブトベンゼン、2,3,4,6-テトラクロル-1,5-ビス(メルカブトメチル)ベンゼンなどの塩素置換体、臭素置換体などのハログン置換芳香族ポリチオール、また、2-メチルアミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアシン、2-エチルアミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアシン、2-アミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアシン、

一テトラキス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカブトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカブトエチルチオ)ベンゼンなど、およびこれらの核アルキル化合物などの芳香族ポリチオール、ビス(メルカブトメチル)スルフィド、ビス(メルカブトエチル)スルフィド、ビス(メルカブトプロビル)スルフィド、ビス(メルカブトメチルチオ)メタン、ビス(メルカブトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカブトプロビル)メタン、1,2-ビス(メルカブトメチルチオ)エタン、1,2-ビス(2-メルカブトエチルチオ)エタン、1,2-ビス(3-メルカブトプロビルチオ)エタン、1,3-ビス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス(2-メルカブトエチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカブトプロビルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(2-メルカブトエチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(3-メルカブトプロビルチオ)プロパン、テトラキス(メルカブトメチルチオメテル)メタン、テトラキス(2-メルカブトエチルチオメテル)メタン、テトラキス(3-メルカブトプロビルチオメチル)メタン、ビス(2,3-ジメルカブトプロビ

2-モルホリン-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-フェノキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオベンゼンオキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオブチルオキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジンなどの複素環を含有したポリチオールおよびそれらの塩素置換体、臭素置換体などハロゲン置換化合物。

さらにメルカブト基以外にも硫黄原子を含有する2官能以上のポリテオールとして、例えば、

1,2 - ピス (メルカブトメチルチオ) ベンゼン、  
1,3 - ピス (メルカブトメチルチオ) ベンゼン、1,4 - ピス (メルカブトメチルチオ) ベンゼン、1,2 - ピス (メルカブトエチルチオ) ベンゼン、1,3 - ピス (メルカブトエチルチオ) ベンゼン、1,4 - ピス (メルカブトエチルチオ) ベンゼン、1,2,3 - トリス (メルカブトメチルチオ) ベンゼン、1,2,4 - トリス (メルカブトメチルチオ) ベンゼン、1,3,5 - トリス (メルカブトメチルチオ) ベンゼン、1,2,3 - トリス (メルカブトエチルチオ) ベンゼン、1,2,4 - トリス (メルカブトエチルチオ) ベンゼン、1,3,5 - トリス (メルカブトエチルチオ) ベンゼン、1,2,3,4 - テトラキス (メルカブトメチルチオ) ベンゼン、1,2,3,5

ル）スルフィド、2.5-ジメルカブト-1,4-ジテア  
ン、ビス（メルカブトメチル）ジスルフィド、ビス  
(メルカブトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカブ  
トプロピル)ジスルフィドなど、およびこれらのチオ  
グリコール酸およびメルカブトプロピオニン酸のエステ  
ル、ヒドロキシメチルスルトイドビス(2-メルカブトア  
セテート)、ヒドロキシメチルスルトイドビス(3-メル  
カブトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィ  
ドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシエチ  
ルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、  
ヒドロキシプロビルスルフィドビス(2-メルカブトア  
セテート)、ヒドロキシプロビルスルフィドビス(3-  
メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジ  
スルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキ  
シメチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオ  
ネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メ  
ルカブトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィ  
ドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシ  
プロビルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテー  
ト)、ヒドロキシプロビルジスルフィドビス(3-メル  
カブトプロピオネート)、2-メルカブトエチルチオ  
エーテルビス(2-メルカブトアセテート)、2-メルカ  
ブトエチルチオエーテルビス(3-メルカブトプロピオ  
ネート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-

メルカブトアセテート)、1,4-ジテアン-2,5-ジオールビス(3-メルカブトプロピオネット)、チオジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4,4-チオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4,4-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカブトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカブトプロピルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカブトプロピルエステル)などの脂肪族ポリチオール、3,4-チオフェンジオール、ビスマムテオール、2,5-ジメルカブト-1,3,4-チアジアゾールなどの複素環化合物などが挙げられる。

さらにはこれらの塩素置換体、臭素置換体などのハロゲン置換体を使用してもよい。

これらは、それぞれ単独で用いることも、又二種以上を混合して用いてもよい。

これら一分子中に2個以上のエポキシ基および/またはエピスルフィド基を有するエポキシ樹脂と2官能

以上のポリチオールとの使用割合は、-SH基/(グリシジル基+エピスルフィド基)(官能基)モル比が通常、0.1~2.0の範囲内、好ましくは0.2~1.2の範囲内である。

本発明において用いられる内部離型剤は、界面活性剤、ワックス類、有機シリコン化合物、有機フッ素化合物があるが、好ましくは、界面活性剤が使用される。

本発明において用いられる界面活性剤は、イオン型界面活性剤、非イオン型界面活性剤に大別され、イオン型界面活性剤は、アニオン型界面活性剤、カチオン型界面活性剤に分類される。アニオン型界面活性剤は、硫酸エステル系、スルホン酸エ斯特ル系、リン酸エ斯特ル系があげられるが、この中でリン酸エ斯特ル系界面活性剤が好ましく、特に陰性リン酸エ斯特ル系アニオン界面活性剤が好ましい。酸性リン酸エ斯特ル系アニオン界面活性剤として、具体的には、イソプロピルアシッドホスヘート、ジイソプロピルアシッドホスヘート、ブチルアシッドホスヘート、ジブチルアシッドホスヘート、オクチルアシッドホスヘート、ジオクチルアシッドホスヘート、イソデシルアシッドホスヘート、ジイソデシルアシッドホスヘート、ドデカノールアシッドホスヘート、ビス(トリデカノール)アシッドホスヘートが挙げられる。

が挙げられる。

これら内部離型剤は、単独で使用してもよく、2種以上とを混合して使用してもよい。これらはモノマー組合せ、重合条件、経済性、取り扱いの容易さより適宜選ばれる。内部離型剤の使用量は単独または2種以上の混合物としてエポキシ樹脂とポリチオールの合計重量に対して1~10000ppmの範囲であり、添加量が1ppm未満であると離型能が極端に悪化し、10000ppmを超えると注型重合中にモールドから離型が起こってしまいレンズ表面の面精度が悪化するばかりでなく得られるレンズが白濁し好ましくない。

本発明の硬化促進触媒としては、エポキシ樹脂用として公知のものが使用できる。例えば、第三級アミン、第三級アミジン、第四級アンモニウム塩、金属塩、各種イミダゾール類である。

さらに、目的に応じて光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加してもよい。

本発明のレンズは、注型重合により得られる。

具体的には、エポキシ樹脂と2官能以上のポリチオールと内部離型剤を混合する。必要に応じて触媒その他添加剤を加え、充分に脱泡した後、均一になったモノマー添加剤混合物をモールド型中に注入し、重合させる。モールド型は、樹脂製ガスケットに金属製又

カチオン型界面活性剤はアルキル第4級アンモニウム塩であり、アルキル第4級アンモニウムのハロゲン塩、リン酸塩、硫酸塩である。具体的にはクロライドの形で示すと、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、トリメチルステアリルアンモニウムクロライド、ジメチルエチルセチルアンモニウムクロライド、トリエチルドデシルアンモニウムクロライド、トリオクチルドデシルアンモニウムクロライド、ジエチルシクロヘキシルドデシルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

非イオン界面活性剤は、ポリオキシアルキル脂肪酸エ斯特ル、ポリオキシアルキルエーテル、ジメチルボリシロキサン基を有し、かつヒドロキシアルキル基又はリン酸エ斯特ル基を有するシリコン系化合物やバーフルオロアルキル基を有し、かつ、ヒドロキシアルキル基又はリン酸エ斯特ル基を有するフッ素系化合物である。具体的にはシリコン系化合物としては、米国ダウケミカル社のQ-2-120Aがフッ素系化合物としては、

ユニダイインDS-401 (ダイキン工業株式会社製)

ユニダイインDS-403 (ダイキン工業株式会社製)

エフトップEF-122A (新秋田化成株式会社製)

エフトップEF-126 (新秋田化成株式会社製)

エフトップEF-301 (新秋田化成株式会社製)

はガラス製モールドを組み合わせて作るが、モールド材質としては、操作性、生産性の面から、ガラスが好みしい。

重合温度及び重合時間は、モノマーの種類、離型剤、触媒等の添加剤、レンズの形状、厚みにより適宜決められるが、一般にはレンズ中に実質的に光学歪が発生しない程度の低温で重合硬化させる。さらに重合後、離型を容易にするために硬化温度以上、好みしくは100°C以上の温度に加熱しても良い。

このようにして得られる本発明のポリスルフィド樹脂製レンズは、高い面精度と優れた光学物性を有し、軽量で耐衝撃性に優れ、眼鏡レンズ、カメラレンズとして使用するのに好適である。

また、本発明のレンズは、必要に応じ、反射防止、高密度付与、あるいはファッショニング性付与等の改良を行なうため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコード処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

#### (実施例および比較例)

以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。尚、得られたレンズ用樹脂の性能試験のうち、屈折率、アッペ数、耐候性は以下の試験法により測定した。

屈折率、アッペ数：ブルリッヒ屈折計を用い、20°C

良好な面精度を有していた。

#### 実施例2～12、比較例1～2

実施例1と同様にして、表-1の組成でレンズ化を行なった。

性能試験の結果を表-1に示した。

#### 比較例3～10

実施例1と同様にして下記の条件のモールドを用い、内部離型剤を用いずに表-2の組成でレンズ化を行なった。結果を表-2に示した。

#### モールド条件

(1) 未処理 - ガラス製モールドを離型処理せずに用いた。

(2) 外部離型剤処理 - 外部離型剤YSR-6209(東芝シリコン製)で離型処理したガラス製モールドを使用した。

(3) 外部離型剤再利用 - 外部離型剤YSR-6209で離型処理したガラス製モールドを一度使用した後、そのまま再度使用した。

(4) PPモールド使用 - 射出成型したPP製モールドをガラス製モールドの替わりに使用した。

で測定した。

耐候性：サンシャインカーボンアーカランプを装備したウェザーオメーターにレンズ用樹脂をセットし、200時間経たところでレンズ用樹脂を取り出し試験前のレンズ用樹脂と色相を比較した。標準基準は、変化なし(○)、わずかに黄変(△)、黄変(×)とした。

離型性：重合終了後、容易に離型したもの(○)、全部あるいは一部離型しなかったもの(×)とした。

面精度：目視により、面精度良好のものを(○)、不良のものを(×)とした。

外観：目視により観察した。

#### 実施例1

ビスフェノールAとエピクロロヒドリンから作られたエポキシ樹脂(エポキシ当量190)19gと、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカブトプロピオネート)12.2gを混合し、トリエチルアミン0.08g、内部離型剤としてシオクチルアシッドホスヘート0.03gを加え、均一とした後、ガラスマールドとガスケットよりなるモールド型中に注入した。室温で2時間放置すると樹脂は硬化した。その後のレンズの離型も容易であった。こうして得られたレンズは、無色透明で耐候性に優れ、屈折率 $n_{D,20}^{20}$ =1.58、アッペ数37で、

実施例番号	樹脂	$n_{D,20}^{20}$	屈折率	面精度	外観	離型性	実施例1	
							内部離型剤	外部離型剤
実施例-2	PPDQF <sub>11,1</sub>	PPMP <sub>11,1</sub>	1.49	37	○	○	○	○
-3	TUPADGE <sub>11,1</sub>	PPMP <sub>11,12</sub>	1.43	34	○	○	○	○
-4	TOPAGE <sub>11,1</sub>	PETG <sub>11,6</sub>	1.44	33	○	○	○	○
-5	OPADGE <sub>11,1</sub>	PETG <sub>11,6</sub>	1.49	35	○	○	○	○
-6	UPFDQF <sub>11,4</sub>	PETG <sub>11,6</sub>	1.41	33	○	○	○	○
-7	TOPAGE <sub>11,1</sub>	TMEM <sub>11,1</sub>	1.46	31	○	○	○	○
-8	UPFDQF <sub>11,4</sub>	TMEM <sub>11,1</sub>	1.44	34	○	○	○	○
-9	TGPQF <sub>11,1</sub>	TMEM <sub>11,1</sub>	1.42	33	○	○	○	○
-10	TOPDQF <sub>11,1</sub>	PETG <sub>11,6</sub>	1.43	31	○	○	○	○
-11	TPADGE <sub>11,1</sub>	PETG <sub>11,6</sub>	1.44	34	○	○	○	○
-12	TPADGE <sub>11,1</sub>	PETG <sub>11,6</sub>	1.38	32	○	○	○	○
-13	TPADGE <sub>11,1</sub>	PETG <sub>11,6</sub>	1.44	31	○	○	○	○
-14	TPADGE <sub>11,1</sub>	PETG <sub>11,6</sub>	1.59	31	○	○	○	○

- 1) ピスフェノールFグリシジルエーテル：エポキシ当量 174
- 2) ベンタエリスリトールテトラキス（メルカブトブロビオネット）
- 3) テトラブロムピスフェノールAジグリシジルエーテル：エポキシ当量 400
- 4) ベンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）
- 5) ピスフェノールAジグリシジルエーテル：エポキシ当量 190
- 6) チオジフェノールジグリシジルエーテル：エポキシ当量 178
- 7) テトラキス（2-メルカブトエチルチオメチル）メタン
- 8) ヘキサヒドロフタル酸
- 9) ビニルシクロヘキセンジエポキシド：エポキシ当量 75

試験項目	外部離型剤 種類	内部離型剤 種類	外部離型剤 当量	内部離型剤 当量	セーリング条件		測定方法	結果	評価
					アラベック 当量	アラモール 当量			
試験例-3 EPOXYDIZED TMEG (II)	外部離型剤 当量 (TS-115)	内部離型剤 種類 当量	1.64	44	○	○	白色透明	○	×
" - 4	"	"	"	"	-	-	白色透明	-	-
" - 5	"	"	"	"	-	-	白色透明	-	-
" - 6	"	"	"	"	-	-	白色透明	-	-
" - 7	DPEPOGE (II,4)	P-EMP (II,1)	"	"	-	-	白色透明	-	-
" - 8	"	"	"	"	-	-	白色透明	-	-
" - 9	"	"	"	"	-	-	白色透明	-	-
" - 10	"	"	"	"	-	-	白色透明	-	-

### 作用

本発明のポリスルフィド系樹脂製レンズは優れた光学物性と高い面精度を有する有用なレンズであり、また本発明のレンズの製造法は工業的に極めて有利な方法である。

### 請求の範囲

- 1) 一分子中に二個以上のエポキシ基および/またはエピスルフィド基を有するエポキシ/エピスルフィド樹脂と二官能以上のポリチオールと内部離型剤の混合物を注型重合することにより得られるポリスルフィド系樹脂製レンズ。
- 2) 少なくとも1種のエポキシ樹脂中のエポキシ基およびエピスルフィド基の合計に対する少なくとも1種のポリチオール中のメルカブト基のモル比が約0.1～約2.0である請求項1記載のレンズ。
- 3) 少なくとも1種のエポキシ樹脂中のエポキシ基およびエピスルフィド基の合計に対する少なくとも1種のポリチオール中のメルカブト基のモル比が約0.2～約1.2である請求項1記載のレンズ。
- 4) 触媒の存在下に注型重合して得られる請求項1記載のレンズ。
- 5) 光安定剤、紫外線吸収剤を添加して注型重合して得られる請求項1記載のレンズ。
- 6) 内部離型剤をエポキシ樹脂とポリチオールの合計重量に対して1～10000 ppm添加して注型重合することにより得られる請求項1記載のレンズ。
- 7) 内部離型剤が界面活性剤である請求項1記載のレンズ。
- 8) 界面活性剤がイオン型界面活性剤である請求項7

記載のレンズ。

- 9) 界面活性剤が非イオン型界面活性剤である請求項 7 記載のレンズ。
- 10) イオン型界面活性剤がアニオン型界面活性剤である請求項 8 記載のレンズ。
- 11) イオン型界面活性剤がカチオン型界面活性剤である請求項 8 記載のレンズ。
- 12) アニオン型界面活性剤がリン酸エステル系界面活性剤である請求項 10 記載のレンズ。
- 13) カチオン型界面活性剤がアルキル第4級アンモニウム塩である請求項 11 記載のレンズ。
- 14) 非イオン型界面活性剤がパーグルオロアルキル基を有し、かつ、ヒドロキシアルキル基またはリン酸エ斯特ル基を有するフッ素系非イオン型界面活性剤である請求項 9 記載のレンズ。
- 15) 非イオン型界面活性剤がジメチルポリシロキサン基を有し、かつ、ヒドロキシアルキル基またはリン酸エ斯特ル基を有するシリコン系非イオン型界面活性剤である請求項 9 記載のレンズ。
- 16) リン酸エ斯特ル系界面活性剤が酸性リン酸エ斯特ル系界面活性剤である請求項 12 記載のレンズ。
- 17) 酸性リン酸エ斯特ル系界面活性剤がイソプロピルアシッドホスヘート、ジイソプロピルアシッドホスヘート、ブチルアシッドホスヘート、ジブチルア

製造法。

- 24) 請求項 6 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 25) 請求項 7 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 26) 請求項 8 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 27) 請求項 9 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 28) 請求項 10 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 29) 請求項 11 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 30) 請求項 12 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 31) 請求項 13 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 32) 請求項 14 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 33) 請求項 15 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 34) 請求項 16 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 35) 請求項 17 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズ

シッドホスヘート、オクチルアシッドホスヘート、ジオクチルアシッドホスヘート、イソデシルアシッドホスヘート、ジイソデシルアシッドホスヘート、トリデカノールアシッドホスヘートおよびビス(トリデカノール)アシッドホスヘートからなる群より選ばれた1種または2種以上の化合物であることを特徴とする請求項 16 記載のレンズ。

- 18) アルキル第4級アンモニウム塩がトリメチルセチルアンモニウム、トリメチルステアリルアンモニウム、ジメチルエチルセチルアンモニウム、トリエチルドシルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、ジエチルシクロヘキシルドデシルアンモニウムのハロゲン塩、リン酸塩、硫酸塩から選ばれた1種または2種以上の塩であることを特徴とする請求項 13 記載のレンズ。
- 19) 請求項 1 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 20) 請求項 2 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 21) 請求項 3 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 22) 請求項 4 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 23) 請求項 5 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの

の製造法。

- 36) 請求項 18 記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。



【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成8年(1996)10月8日

【国際公開番号】WO89/10575

【年通号数】

【出願番号】特願平1—504942

【国際特許分類第6版】

G02B 1/04 9219-2H



## 手続補正書

平成8年1月7日

特許庁長官 殿

1. 事件の文書  
平成1年 特許願 第504942号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
名稱(氏名) 三井東洋化学株式会社

3. 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番20号  
第16興和ビル生野  
氏名 井西士(7021) 岩林   
電話(3580)

4. 補正の対象

請求の範囲及び明細書。

5. 補正の内容

- 1) 請求の範囲を引後の通り補正する。
- 2) 明細書第2頁第18行～19行に記載の「しかし、エポキシ樹脂をポリオーリルで硬化させてレンズを構成する技術は知られていなかった。」を「しかし、これらの公知のエポキシ樹脂によるレンズは、いわゆるレンズよりも屈折率に向かうものの、まだ、不十分であつた。また、屈折率を向上させるために、分子内に多量のハロゲン原子を含む、芳香族を有する化合物を用いていたために、分子が大きい、耐候性が悪い、或いは比重が大きいといった欠点を有している。」に補正する。

3) 明細書第2頁第20行に記載の「一方、」を「ところで、」に修正する。

4) 明細書第3頁第13行～第19行に記載の「前述の...している。」を削除する。

5) 明細書第8頁第20行に記載の「一方、」を削除する。

6) 明細書第17頁第1行に記載の「アセテート)、」と「1,4-ジチアン」の間に「2,5-ビス(メルカブメチル)-1,4-ジチアン」を挿入する。

7) 明細書第20頁第11行に記載の「白濁し好ましくない。」を「白濁する場合があり好ましくないが、この層はモノマー転成、内部膨張層の種類によっても異なるため、限定的なものではない。」に補正する。

(別紙)

請求の範囲

- 1) 分子中に二個以上のエポキシ基および/またはエピスルフィド基を有するエポキシ/エピスルフィド樹脂と二官能以上のポリオチールと内部離型剤の混合物を注型重合することにより得られるポリスルフィド系樹脂レンズ。
- 2) エポキシ/エピスルフィド樹脂中のエポキシ基およびエピスルフィド基の合計に対し、ポリオチーリ中のメルカブト基のモル比が0.1~2.0である請求項1記載のレンズ。
- 3) エポキシ/エピスルフィド樹脂中のエポキシ基およびエピスルフィド基の合計に対し、ポリオチーリ中のメルカブト基のモル比が0.2~1.2である請求項1記載のレンズ。
- 4) 内部離型剤が界面活性剤である請求項1記載のレンズ。
- 5) 界面活性剤がイオン型界面活性剤である請求項1記載のレンズ。
- 6) 界面活性剤が非イオン型界面活性剤である請求項1記載のレンズ。
- 7) 分子中に二個以上のエポキシ基および/またはエピスルフィド基を有するエポキシ/エピスルフィド樹脂と二官能以上のポリオチーリと内部離型剤の混合物を注型重合することにより得られるポリスルフィド系樹脂レンズの製造法。



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Publication number:

0 374 258  
A1

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**  
published in accordance with Art.  
158(3) EPC

(21) Application number: 89905186.6

(51) Int. Cl. 5: G02B 1/04

(22) Date of filing: 01.05.89

(66) International application number:  
PCT/JP89/00454

(67) International publication number:  
WO 89/10575 (02.11.89 89/26)

(33) Priority: 30.04.88 JP 105466/88

(43) Date of publication of application:  
27.06.90 Bulletin 90/26

(84) Designated Contracting States:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Applicant: MITSUI TOATSU CHEMICALS,  
INCORPORATED  
2-5, 3-chome, Kasumigaseki  
Chiyoda-ku Tokyo(JP)

(72) Inventor: KANEMURA, Yoshinobu  
2882, Iijimacho Sakae-ku Yokohama-shi  
Kanagawa 244(JP)  
Inventor: SASAGAWA, Katsuyoshi  
1510, Shinyoshidacho Kohoku-ku  
Yokohama-shi Kanagawa 223(JP)  
Inventor: IMAI, Masao  
1-11-10, Hashido Seya-ku  
Yokohama-shi Kanagawa 246(JP)

(74) Representative: Stuart, Ian Alexander et al  
MEWBURN ELLIS & CO. 2/3 Cursitor Street  
London EC4A 1BQ(GB)

(54) **HIGH REFRACTIVE INDEX LENS AND METHOD FOR ITS PRODUCTION.**

EP 0 374 258 A1

(57) This invention relates to a polysulfide resin lens and a method of its production comprising cast polymerisation of a mixture of an epoxy/episulfide resin having at least two epoxy groups and/or episulfide groups in one molecule, at least bifunctional polythiol and an internal mold releasing agent. The present invention provides a lens having excellent optical characteristics and high planar accuracy.

SPECIFICATION

Title of the Invention

5 Polysulfide Base Resin Lens and Process  
for Preparing the Same

Background of the Invention

1. Field of the Invention

The present invention relates to a  
10 polysulfide base resin lens, comprising that a  
mixture of at least one epoxy and/or episulfide  
resin (hereinafter referred to as epoxy resin)  
having at least two epoxy groups and/or episulfide  
groups, and at least one polythiol compound having  
15 at least two functional groups and at least one  
internal releasing agent is casted, and the process  
for preparing the same. Plastic lenses are  
lightweight, less fragile than inorganic lenses  
and can be dyed with ease.

20 2. Description of the Prior Art

A resin currently widely used in lenses  
is a radical polymerization product of diethylene  
glycol bisallyl carbonate (hereinafter referred  
to as DAC). The resin has excellent impact  
25 resistance, is lightweight, has prominent  
dye-affinity and good machinability including cutting

ability and polishing ability.

However, lenses prepared from the resin have a smaller refractive index ( $n_D = 1.50$ ) than inorganic lenses ( $n_D = 1.52$ ). In order to obtain 5 equivalent optical properties to glass lenses, it is necessary to increase the center thickness, peripheral thickness and curvature of the lens and hence the lens as a whole becomes inevitably thick. Therefore, resins providing a higher 10 refractive index are desired.

Other resins which have been proposed to provide high refractive indexes include resins obtained by reacting an epoxy resin with acrylic acid or methacrylic acid and subsequently radical 15 polymerizing the resultant epoxy (meth)acrylate compound (Japanese Patent Laid-Open No. 164607/1983), resins obtained by curing an epoxy resin with acid anhydride (Japanese Patent Laid-Open No. 164618/1983 and 22001/1984), resins obtained by curing an epoxy 20 resin with acid anhydride in admixture with a vinyl monomer (Japanese Patent Laid-Open No. 164617/1983), resins obtained by curing an epoxy resin with an aromatic compound having phenolic hydroxyl groups (Japanese Patent Laid-Open No. 24201/1988); and 25 resins obtained by copolymerizing epoxy resins with each other (Japanese Patent Laid-Open No.

93720/1984).

No prior art, however, has been known on the preparation of lens by curing epoxy resins with polythiol compounds.

5 On the other hand, plastic lenses are a rigid body completely free from bubbles that is required to have a high surface accuracy, such an optical homogeneity that any strain cannot be found by an optical strain meter, and a high  
10 transparency. Generally, as a method of making plastic lenses, use is made of cutting and abrading, hot press molding, cast molding, injection molding or the like, and when a thermosetting resin such as DAC is used as a material, cast molding is used.  
15 In this case, the releasability between the lens and the mold is important, and if the release is premature, the lens surface is disturbed, or the lens is liable to be strained, whereas if the release becomes difficult, the exfoliation of the mold  
20 takes place. Although it is known that butyl phosphate is used as a releasing agent for DAC, generally it is not preferable to use an internal releasing agent inview of the physical properties of the lens (see "Polymer Digest" by Seiichi Miura,  
25 3, 39 (1984), etc.).

However, generally when epoxy resin base

lens is casted, the adhesion between the lens and the mold is so good that the lens cannot be released from the mold easily.

However, although lenses prepared from the preceding resins, have higher refractive indices than lenses prepared from DAC, the lenses do not exhibit the desired high refractive indices. Further, since such resins are prepared from compounds containing many halogen atoms or aromatic rings to improve the refractive index, lenses prepared from these resins have disadvantages such as large dispersion of refractive index, poor weatherability and high specific gravity.

On the other hand, as a method of improving the releasability for casting epoxy resin base lenses, we have tried a method of treating the mold with an external releasing agent and a method that uses a mold of a polyolefin resin.

However, the method wherein a fluorine type external releasing agent or a silicon type external agent is used to form a release film on the mold was accompanied by such problems that the thickness of the release film was difficult to become constant, part or all of the release film was transferred to the surface of the polymerized lens or into the inside of the

polymerized lens to deteriorate the surface state extremely, and more specifically the surface was made ununiform or the lens became turbid. In addition, because it was required to treat the 5 mold with a releasing agent every time when the mold was used repeatedly, it was found that the method was troublesome as an industrial lens molding method, the productivity of the lens by the method was low, and the method was quite uneconomical.

10 On the other hand, in the method that uses a mold of a polyolefin resin, because a high temperature deforms the resin mold, the surface accuracy of the molded lens was poor, and it was found that, in the field of optical lenses and 15 lenses for glasses wherein a high surface accuracy is required, the method was required to be more improved.

Summary of the Invention

The inventors have studied to find that 20 a polysulfide base resin lens, comprising that a mixture of epoxy resin and polythiol compound and an internal releasing agent iscasted, can provide excellent optophysical properties and a high surface accuracy without a special surface treatment 25 of the glass that is generally used as a mold, leading to the present invention.

That is, the present invention relates to a polysulfide base resin lens, comprising that a mixture of at least one epoxy and/or episulfide resin having at least two epoxy groups and/or 5 episulfide groups, and at least one polythiol compound having at least two functional groups, and at least one internal releasing agent is casted, and the process for preparing the same.

Detailed Description of the Invention

10 Reference will now be in detail to the present preferred embodiments of the invention.

Exemplary epoxy resins suitable for use in the practice of this invention include:

(i) Amine base epoxy resin

15 Amine base epoxy resins contain a group of the formula >N-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> and include, for example, resins prepared by reacting compounds having amino groups and/or amide groups such as N,N,N',N'-tetraglycidylidiaminodiphenylmethane, 20 m-N,N-diglycidylaminophenylglycidyl ether and N,N,N',N'-tetraglycidylterephthalamide, with epihalohydrins such as epichlorohydrin, methylepichlorohydrin and epibromohydrin.

Exemplary suitable compounds having amino 25 groups include diaminodiphenylmethane, m-xylenediamine, p-xylenediamine,

m-aminobenzylamine, p-aminobenzylamine,  
1,3-bis(aminomethyl)cyclohexane,  
1,4-bis(aminomethyl)cyclohexane,  
1,3-diaminocyclohexane, 1,4-diaminocyclohexane,  
5 m-phenylenediamine, p-phenylenediamine, benzylamine,  
diaminodiphenyl sulfone, diaminodiphenyl ether,  
diaminodiphenyl sulfide, diaminodiphenyl ketone,  
naphthalenediamine, aniline, toluidine,  
m-aminophenol, p-aminophenol and aminonaphthol.

10 Exemplary suitable compounds having amide groups include phthalamide, iso-phthalamide, terephthalamide, benzamide, toluamide, p-hydroxybenzamide and m-hydroxybenzamide.

When the compounds containing amino groups  
15 and/or amide groups also contain epihalohydrin reactive groups such as hydroxyl groups, carboxyl groups and mercapto groups in addition to the amino groups or amide groups, a part or whole of these epihalohydrin reactive groups may be reacted with  
20 epihalohydrin to form epoxy groups.

(ii) Phenol base epoxy resins

Phenol base epoxy resins such as bisphenol-A diglycidyl ether and EPOTOTO YDCN-220<sup>TM</sup> (a product of Toto Kasei Co., Ltd.) can be prepared  
25 by reacting phenol base compounds with epihalohydrins.

Exemplary suitable phenol base compounds include hydroquinone, catechol, resorcinol, bisphenol-A, bisphenol-F, bisphenol sulfone, brominated bisphenol-A, novolac resin, cresol novolac 5 resin, tetra(hydroxyphenyl)ethane and tri(hydroxyphenyl)ethane.

(iii) Alcohol base epoxy resin

Exemplary suitable resins include trimethylolpropane triglycidyl ether and neopentyl 10 glycol diglycidyl ether. The resins can be prepared by reacting alcohol base compounds with epihalohydrins.

Exemplary alcohol base compounds suitable for use in the process of the invention include 15 polyhydric alcohols such as ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, polypropylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, dibromoneopentyl glycol, 20 trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol, polycaprolactone, polytetramethylene ether glycol, polybutadiene glycol, hydrogenated bisphenol-A, cyclohexanedimethanol, bisphenol-A-ethyleneoxide adduct and bisphenol-A-propyleneoxide adduct; and 25 polyester polyols prepared from the above polyhydric alcohols and polyatomic carboxylic acids.

## (iv) Epoxylated products of unsaturated compounds

Exemplary suitable epoxylated products of unsaturated compounds include cyclopentadienediepoxide, epoxylated soy bean oil, 5 epoxylated polybutadiene, vinylcyclohexenepoxide and ERL-4221™, ERL-4234™ and ERL-4299™ (products of Union Carbide Corp.).

## (v) Glycidyl ester base epoxy resin

Exemplary suitable glycidyl ester base 10 epoxy resins include tetrahydrophthalic acid diglycidyl ester and the like. The resins can be prepared by reacting carboxylic acids with epihalohydrins.

Exemplary carboxylic acids suitable for 15 use in the process of the invention include polyatomic carboxylic acids such as adipic acid, sebacic acid, dodecanedicarboxylic acid, dimer acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, tetrahydraphthalic acid, methyltetrahydraphthalic acid, hexahydraphthalic acid, fetic acid, nadic acid, maleic acid, fumaric acid, trimellitic acid, benzenetetracarboxylic acid, butanetetracarboxylic acid, benzophenonetetracarboxylic acid and 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methylcyclohexene-1,2-dicarboxylic acid. 20 25

## (vi) Urethane base epoxy resin

Urethane base epoxy resins can be prepared by reacting the polyhydric alcohols set forth in section (iii) with diisocyanates and glycidols.

Exemplary suitable diisocyanates include  
5 tolylene diisocyanate,  
diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, xylolene diisocyanate and naphthalene diisocyanate.

(vii) Alicyclic epoxy resins

10 Exemplary suitable alicyclic epoxy resins for use in the invention include alicyclic epoxy resins such as 3,4-epoxycyclohexyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate, vinylcyclohexenedioxide, 2-(3,4-epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)-15 cyclohexane-m-dioxane and bis(3,4-epoxycyclohexyl)-adipate.

(viii) Other epoxy resin

Other epoxy resins suitable for use in the process of the invention includes  
20 tris(epoxypropyl) isocyanurate, glycidyl (meth)acrylate copolymer, diisocyanate compounds of the above epoxy resin and resins modified with dicarboxylic acid, polyhydric phenol and the like.

Epoxy resins obtained by partly or entirely 25 converting the epoxy groups in the epoxy resins set forth in sections (i)-(viii) above to episulfide

groups are also suitable for use in the process of the invention.

The above resins may be used singly or in combination as a mixture.

- 5                   Exemplary polythiol compounds having  
two or more functional groups suitable for use  
in the process of the invention include aliphatic  
polythiols such as methanedithiol, 1,2-ethanedithiol,  
1,1-propanedithiol, 1,2-propanedithiol,  
10                 1,3-propanedithiol, 2,2-propanedithiol,  
1,6-hexanedithiol, 1,2,3-propanetrithiol,  
1,1-cyclohexanedithiol, 1,2-cyclohexanedithiol,  
2,2-dimethylpropane-1,3-dithiol,  
3,4-dimethoxybutane-1,2-dithiol,  
15                 2-methylcyclohexane-2,3-dithiol,  
bicyclo[2,2,1]hepta-exo-cis-2,3-dithiol,  
1,1-bis(mercaptomethyl)cyclohexane,  
bis(2-mercaptoethyl)thiomalate, 2-mercaptoethyl-  
2,3-dimercaptosuccinate,  
20                 2,3-dimercapto-1-propanol(2-mercaptoacetate),  
2,3-dimercapto-1-propanol(3-mercaptopropionate),  
diethylene glycol bis(2-mercaptoacetate), diethylene  
glycol bis(3-mercaptopropionate),  
1,2-dimercaptopropyl methyl ether,  
25                 2,3-dimercaptopropyl methyl ether,  
2,2-bis(mercaptomethyl)-1,3-propanedithiol,

bis(2-mercaptoethyl)ether, ethylene glycol  
bis(2-mercaptoacetate), ethylene glycol  
bis(3-mercaptopropionate), trimethylolpropane  
bis(2-mercaptoacetate), trimethylolpropane  
5 bis(3-mercaptopropionate), pentaerythritol  
tetrakis(2-mercaptoacetate) and pentaerythritol  
tetrakis(3-mercaptopropionate); halogen-substituted  
compounds such as chlorine-substituted compounds  
and bromine-substituted compounds of the above  
10 aliphatic polythiols; aromatic polythiols such  
as 1,2-dimercaptobenzene, 1,3-dimercaptobenzene,  
1,4-dimercaptobenzene,  
1,2-bis(mercaptopethyl)benzene,  
1,3-bis(mercaptopethyl)benzene,  
15 1,4-bis(mercaptopethyl)benzene,  
1,2-bis(mercaptoethyl)benzene,  
1,3-bis(mercaptoethyl)benzene,  
1,4-bis(mercaptoethyl)benzene,  
1,2-bis(mercaptopmethylenoxy)benzene,  
20 1,3-bis(mercaptopmethylenoxy)benzene,  
1,4-bis(mercaptopmethylenoxy)benzene,  
1,2-bis(mercaptoethylenoxy)benzene,  
1,3-bis(mercaptoethylenoxy)benzene,  
1,4-bis(mercaptoethylenoxy)benzene,  
25 1,2,3-trimercaptobenzene, 1,2,4-trimercaptobenzene,  
1,3,5-trimercaptobenzene,

1,2,3-tris(mercaptopropyl)benzene,  
1,2,4-tris(mercaptopropyl)benzene,  
1,3,5-tris(mercaptopropyl)benzene,  
1,2,3-tris(mercaptoethyl)benzene,  
5 1,2,4-tris(mercaptoethyl)benzene,  
1,3,5-tris(mercaptoethyl)benzene,  
1,2,3-tris(mercaptopropyleneoxy)benzene,  
1,2,4-tris(mercaptopropyleneoxy)benzene,  
10 1,3,5-tris(mercaptopropyleneoxy)benzene,  
1,2,3-tris(mercaptoethoxybenzene),  
1,2,4-tris(mercaptoethoxybenzene),  
1,3,5-tris(mercaptoethoxybenzene),  
1,2,3,4-tetramercaptobenzene,  
1,2,3,5-tetramercaptobenzene,  
15 1,2,4,5-tetramercaptobenzene,  
1,2,3,4-tetrakis(mercaptopropyl)benzene,  
1,2,3,5-tetrakis(mercaptopropyl)benzene,  
1,2,4,5-tetrakis(mercaptopropyl)benzene,  
1,2,3,4-tetrakis(mercaptoethyl)benzene,  
20 1,2,3,5-tetrakis(mercaptoethyl)benzene,  
1,2,4,5-tetrakis(mercaptoethyl)benzene,  
1,2,3,4-tetrakis(mercaptopropyleneoxy)benzene,  
1,2,3,5-tetrakis(mercaptopropyleneoxy)benzene,  
1,2,4,5-tetrakis(mercaptopropyleneoxy)benzene,  
25 1,2,3,4-tetrakis(mercaptoethoxybenzene),  
1,2,3,5-tetrakis(mercaptoethoxybenzene),

1,2,4,5-tetrakis(mercptoethyleneoxy)benzene,  
2,2'-dimercaptobiphenyl, 4,4'-dimercaptobiphenyl,  
4,4'-dimercaptobibenzyl, 2,5-toluenedithiol,  
3,4-toluenedithiol, 1,4-naphthalenedithiol,  
5 1,5-naphthalenedithiol, 2,6-naphthalenedithiol,  
2,7-naphthalenedithiol,  
2,4-dimethylbenzene-1,3-dithiol,  
4,5-dimethylbenzene-1,3-dithiol,  
9,10-bis(mercptomethyl)anthracene,  
10 1,3-di(p-methoxyphenyl)propane-2,2-dithiol,  
1,3-diphenylpropane-2,2-dithiol,  
phenylmethane-1,1-dithiol and  
2,4-di(p-mercaptophenyl)pentane; halogen-substituted  
aromatic polythiols including chlorinated derivatives  
15 and brominated derivatives of the above polythiols  
such as 2,5-dichlorobenzene-1,3-dithiol,  
1,3-di(p-chlorophenyl)propane-2,2-dithiol,  
3,4,5-tribromo-1,2-dimercaptobenzene and  
2,3,4,6-tetrachloro-1,5-bis(mercptomethyl)benzene;  
20 heterocyclic ring containing polythiols such as  
2-methylamino-4,6-dithiol-sym-triazine,  
2-ethylamino-4,6-dithiol-sym-triazine,  
2-amino-4,6-dithiol-sym-triazine,  
2-morpholino-4,6-dithiol-sym-triazine,  
25 2-cyclohexylamino-4,6-dithiol-sym-triazine,  
2-methoxy-4,6-dithiol-sym-triazine,

2-phenoxy-4,6-dithiol-sym-triazine,  
2-thiobenzeneoxy-4,6-dithiol-sym-triazine and  
2-thiobutyloxy-4,6-dithiol-sym-triazine; and  
halogen-substituted compounds including  
5 chlorine-substituted derivatives and bromine  
substituted derivatives of the above heterocyclic  
ring containing polythiols.

Exemplary polythiol compounds having  
at least two functional groups and containing sulfur  
10 atoms in addition to mercapto groups include, for  
example, aromatic polythiols such as  
1,2-bis(mercaptomethylthio)benzene,  
1,3-bis(mercaptomethylthio)benzene,  
1,4-bis(mercaptomethylthio)benzene,  
15 1,2-bis(mercaptoethylthio)benzene,  
1,3-bis(mercaptoethylthio)benzene,  
1,4-bis(mercaptoethylthio)benzene,  
1,2,3-tris(mercaptomethylthio)benzene,  
1,2,4-tris(mercaptomethylthio)benzene,  
20 1,3,5-tris(mercaptomethylthio)benzene,  
1,2,3-tris(mercaptoethylthio)benzene,  
1,2,4-tris(mercaptoethylthio)benzene,  
1,3,5-tris(mercaptoethylthio)benzene,  
1,2,3,4-tetrakis(mercaptomethylthio)benzene,  
25 1,2,3,5-tetrakis(mercaptomethylthio)benzene,  
1,2,4,5-tetrakis(mercaptomethylthio)benzene,

1,2,3,4-tetrakis(mercaptoethylthio)benzene,  
1,2,3,5-tetrakis(mercaptoethylthio)benzene,  
1,2,4,5-tetrakis(mercaptoethylthio)benzene and  
benzene ring alkylated compounds of these aromatic  
5 polythiols; aliphatic polythiols such as  
bis(mercaptopropyl) sulfide, bis(mercaptoethyl)  
sulfide, bis(mercaptopropyl) sulfide,  
bis(mercaptopropyl) methane,  
bis(2-mercaptoethylthio)methane,  
10 bis(3-mercaptopropylthio)methane,  
1,2-bis(mercaptopropylthio)ethane,  
1,2-bis(2-mercaptoethylthio)ethane,  
1,2-bis(3-mercaptopropylthio)ethane,  
1,3-bis(mercaptopropylthio)propane,  
15 1,3-bis(2-mercaptoethylthio)propane,  
1,3-bis(3-mercaptopropylthio)propane,  
1,2,3-tris(mercaptopropylthio)propane,  
1,2,3-tris(2-mercaptoethylthio)propane,  
1,2,3-tris(3-mercaptopropylthio)propane,  
20 tetrakis(mercaptopropylthiomethyl)methane,  
tetrakis(2-mercaptoethylthiomethyl)methane,  
tetrakis(3-mercaptopropylthiomethyl)methane,  
bis(2,3-dimercaptopropyl) sulfide,  
2,5-dimercapto-1,4-dithian, bis(mercaptopropyl)  
25 disulfide, bis(mercaptoethyl) disulfide,  
bis(mercaptopropyl) disulfide, thioglycolic acid

and thiopropionic acid esters of the above aliphatic polythiols, hydroxymethylsulfidebis(2-mercaptopro-  
acetate), hydroxymethylsulfidebis(3-mercaptopro-  
pionate), hydroxyethylsulfidebis(2-mercaptopro-  
acetate), hydroxyethylsulfidebis(3-mercaptopro-  
pionate), hydroxypropylsulfidebis(2-mercaptopro-  
acetate), hydroxypropylsulfidebis(3-mercaptopro-  
pionate), hydroxymethyldisulfidebis(2-mercaptopro-  
acetate), hydroxymethyldisulfidebis(3-mercaptopro-  
pionate), hydroxyethyldisulfidebis(2-mercaptopro-  
acetate), hydroxyethyldisulfidebis(3-mercaptopro-  
pionate), hydroxypropyldisulfidebis(2-mercaptopro-  
acetate), hydroxypropyldisulfidebis(3-mercaptopro-  
pionate), 2-mercptoethyl ether  
bis(2-mercptoacetate), 2-mercptoethyl ether  
bis(3-mercaptopropionate),  
1,4-dithian-2,5-diobis(2-mercptoacetate),  
1,4-dithian-2,5-diobis(3-mercaptopropionate),  
thiodiglycolic acid bis(2-mercptoethyl ester),  
thiodipropionic acid bis(2-mercptoethyl ester),  
4,4-thiodibutyric acid bis(2-mercptoethyl ester),  
dithiodiglycolic acid bis(2-mercptoethyl ester),  
dithiodipropionic acid bis(2-mercptoethyl ester),  
4,4-dithiodibutyric acid bis(2-mercptoethyl ester),  
25 thiodiglycolic acid bis(2,3-dimercaptopropyl ester),  
thiodipropionic acid bis(2,3-dimercaptopropyl ester),

dithioglycolic acid bis(2,3-dimercaptopropyl ester) and dithiodipropionic acid bis(2,3-dimercaptopropyl ester); and heterocyclic polythiols such as 3,4-thiophenedithiol, bismuthiol and 5 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol. Halogen-substituted polythiols such as chlorine substituted derivatives and bromine substituted derivatives containing sulfur and mercapto groups in a molecule may also be used. These compounds may be used alone or 10 in combination as a mixture.

The mole ratio of the mercapto groups in the polythiol compounds to the epoxy resin having two or more epoxy groups and/or episulfide groups from about 0.1 to about 2.0 moles, preferably from 15 about 0.2 to about 1.2 moles of mercapto groups per mole of the sum of functional epoxy and episulfide groups.

The internal releasing agents used in the present invention are surface active agents, 20 wax, organosilane compounds, and organofluoro compounds. Among others, surface active agents are used preferably.

The surface active agents used in the present invention are roughly classified into ionic 25 surface active agents and nonionic surface active agents, and the ionic surface active agents are

further classified into anionic surface active agents and cationic surface active agents.

Exemplary suitable anionic surface active agents include sulfuric acid esters, sulfonic acid esters and phosphoric acid esters, preferably phosphoric acid esters. Among those, acidic phosphoric acid esters are best. Typical examples of the acidic phosphoric acid ester anionic surface active agents include isopropyl acid phosphate, diisopropyl acid phosphate, butyl acid phosphate, dibutyl acid phosphate, octyl acid phosphate, dioctyl acid phosphate, isodecyl acid phosphate, diisodecyl acid phosphate, dodecanol acid phosphate, and bis(tridecanol) acid phosphate.

The cationic surface active agents are alkyl quaternary ammonium salts that include halogen salts, phosphates, and sulfates of alkyl quaternary ammoniums, and specific examples thereof in the form of chlorides are trimethylcetyl ammonium chloride, trimethylstearyl ammonium chloride, dimethylethylcetyl ammonium chloride, triethyldodecyl ammonium chloride, trioctyldodecyl ammonium chloride, and diethylcyclohexyldodecyl ammonium chloride.

The nonionic surface active agents include polyoxyalkyl fatty acid esters, polyoxyalkyl ethers, compounds having a dimethyl polysiloxane group

and a hydroxyalkyl group or a phosphate group,  
and compounds having a perfluoroalkyl group and  
a hydroxyalkyl group or a phosphate ester group,  
and a specific example of the silicon base compound  
5 is Q2-120A produced by Dow Chemical Company in  
U.S.A., and specific examples of the fluorine base  
compounds are Unidain DS-401 (produced by Daikin  
Kogyo Co., Ltd.), Unidain DS-403 (produced by Daikin  
Kogyo Co., Ltd.), F-Top EF-122A (Shin-akita Chemical  
10 Co., Ltd.), F-Top EF-126 (Shin-akita Chemical Co.,  
Ltd.), and F-Top EF-301 (Shin-akita Chemical Co.,  
Ltd.).

These surface active agents may be used  
alone or as a mixture of two or more of them.  
15 These surface active agents will be suitably selected  
depending on the combination of monomers used,  
the polymerization conditions, the economy or the  
easiness of the handling of the surface active  
agent. The amount of the surface active agent  
20 to be used or the amount of a mixture of the surface  
active agents to be used is in the range of 1 to  
10,000 ppm, for the total amount of the epoxy resin  
and the polythiol. If the amount of the surface  
active agent to be used is below 1 ppm, the  
25 releasability becomes extremely poor, while if  
the amount is over 10,000 ppm, the release of the

molded product will take place during the cast polymerization, which is not preferable because not only the surface accuracy of the lens will be deteriorated but also the produced lens will 5 unfavorably become turbid and whitish.

Known catalysts for use in the curing of epoxy resin can be employed to accelerate curing in this invention. Exemplary suitable catalysts include tertiary amines, salts of tertiary amines, 10 quaternary ammonium salts, metal salts and various kinds of imidazols.

Furthermore, in the present invention, various additives may be added to the above raw materials. Exemplary suitable additives include 15 a light stabilizer, an ultraviolet absorber, an anti-oxidant, an oil-soluble dye and a filler.

The present lens is obtained by cast polymerization.

Specifically, the epoxy resin, polythiol 20 having at least two functional groups, and an internal releasing agent are mixed. If necessary, a catalyst and other additives are further added, the mixture is deaerated fully, and the uniform monomer/additive mixture is cast into a mold, and 25 is polymerized. The mold comprises a combination of a resin gasket and a metal or glass mold, and

the material of the mold is preferably glass in view, for example, of the operability, the productivity, and the surface accuracy of the lens that will be obtained.

5           Although the polymerization temperature and the polymerization time are selected suitably depending on the type of the monomers, the release agent, the additives such as the catalyst, and the shape and the thickness of the lens to be obtained. Generally, the lens is polymerized and cured at low temperature substantially short of generating optical strain in the lens. Further, after polymerization, the mold may be heated at a temperature more than curing temperature, 10 preferably 100°C or more to ease releasing the 15 lens.

The thus obtained present polysulfide base resin lens has a high surface accuracy and excellent opticophysical properties, is light in weight, 20 and excellent in impact resistance, and can be suitably used as a lens for glasses and cameras.

If necessary, the present lens can be further improved, for example, the lens can be 25 improved in reflection prevention, can be hardened further, or can be made more fashionable, so that physical treatment or chemical treatment such as

surface abrasion, antistatic treatment, hard coat treatment, antireflection coat treatment, dyeing treatment, and light control treatment can be carried out for the lens.

5           The invention will be further described and clarified by the following examples and comparative examples which are intended to be purely exemplary of the invention.

10          The performance tests of the resins and lenses, specifically the tests of refractive index, Abbe's number, weatherability, mold releasability and surface accuracy were carried out by the following procedure:

Refractive index and Abbe's number:

15          Measured at 20°C with a Pulfrich refractometer.

Weatherability:

20          A lens resin was set in a weatherometer equipped with a sunshine carbon arc lamp. The lens was taken out after 200 hours and its hue was compared with that of a lens resin before the test. Evaluation was classified into no change (O), slight yellowing ( $\Delta$ ), and yellowing (X).

Appearance:

25          It was evaluated by visual observation.

Mold releasability: When the release

was easy after the completion of the polymerization, it was marked with O, whereas when part or all of the product was not released after the completion of the polymerization, it was marked with X.

5                     Surface accuracy: It was evaluated by visual, and when it was good, it was marked with O, whereas when observation was bad, it was marked with X.

Example 1

10                  After mixing 19 g of epoxy resin (epoxy equivalent 190) prepared from bisphenol-A and epichlorohydrin with 12.2 g of pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropionate), 0.08 g of triethylamine and 0.03 g of internal 15 releasing agent (dioctyl acid phosphate) were added and thoroughly mixed.

The resulting mixture was poured into a mold composed of a mold and a gasket, and allowed to stand for 2 hours at room temperature to cure 20 the resin. The lens was easily released from mold. The lens thus obtained was colorless and transparent, excellent in weatherability, and had a refractive index  $n_D^{20}$  of 1.58 and an Abbe's number of 37. The lens have high surface accuracy.

25                  Examples 2 to 12 and Comparative Examples 1 to 2

Following the procedure of Example 1,

lenses were prepared in composition ratios shown in Table 1. The results of performance tests are set forth in Table 1.

Comparative Examples 3-10

5           The same procedure of Example 1 were carried out for preparing lenses except that mold were used under conditions described below and compositions described in Table-2 were used. The results were summarized in Table-2. The descriptions in the mold treatment column in Table-2 also indicated the following conditions.

- 10           (1) No treatment ..... A glass mold was used without any release treatment.
- 15           (2) External release treatment ..... External mold releasing agent YSR-6209<sup>TM</sup> (product of Toshiba Silicon Co.) was applied and baked on the inner surface of a glass mold.
- 20           (3) Reuse of external release treatment ..... The glass mold obtained by the external release treatment was once employed for the polymerization and then used again without any further treatment.
- 25           (4) Use of PP mold ..... A polypropylene mold was prepared by injection molding and used in place of the glass mold without any surface treatment.

Table-1

	Epoxy resin (g)	Curing agent (g)	Internal releasing agent (ppm)	Refractive index	Abbe's number	Weatherability	Appearance	Release characteristics	Surface accuracy
	BPFDGE <sup>1)</sup>	PEMP <sup>2)</sup>	Dibutyl acid phosphate (2000)	1.60	37	O	Colorless and transparent	O	O
Example-2	BPFDGE <sup>1)</sup> (17.4)	(12.2)							
Example-3	TB PADGE <sup>3)</sup> (40)	PEMP (12.2)	DS-401 (100)	1.63	34	O	ditto	O	O
Example-4	TB PADGE (40)	PETG <sup>4)</sup> (10.8)	EF-301 (200)	1.64	33	O	ditto	O	O
Example-5	B PADGE <sup>5)</sup> (19)	PETG (10.8)	Octyl acid phosphate (1500)	1.60	35	O	ditto	O	O
Example-6	BPFDGE (17.4)	PETG (10.8)	Q2-120A (200)	1.61	35	O	ditto	O	O
Example-7	TB PADGE (40)	TMEM <sup>7)</sup> (8.8)	trimethylcetyl ammonium chloride (2000)	1.66	33	O	ditto	O	O
Example-8	BPFDGE (17.4)	TMEM (8.8)	triethyl-decyl ammonium chloride (2000)	1.64	34	O	ditto	O	O
Example-9	TGP DGE <sup>8)</sup> (17.8)	TMEM (8.8)	DS-403 (150)	1.62	33	O	ditto	O	O

Table-1 (cont'd)

	Epoxy resin (g)	Curing agent (g)	Internal releasing agent (ppm)	Refractive index	Abbe's number	Weather- ability	Appear- ance	Release character- istics	Surface accuracy
Example-10 TGPDGE (17.8)	PETG (10.8)	EF-122A (200)	1.63	31	O	Colorless and trans- parent	O	O	O
Example-11 Vinylcyclo- hexene diepoxyde (20)	TMEM (8.8)	Dibutyl acid phosphate (2000)	1.64	44	O	ditto	O	O	O
Example-12 ditto (20)	PETG (10.8)	ditto	1.58	52	O	ditto	O	O	O
Comp. Example-1 TBPADGE (40)	HHPA <sup>8</sup>	ditto	1.54		O	ditto	O	O	O
Comp. Example-2 3,4-Epoxycyclotriphosphazene carboxylate (30)	Tetrabromo- phthalic acid anhydride (70)	ditto	1.59		O	ditto	O	O	O

## Note:

- 1) Bisphenol-F diglycidyl ether: Epoxy equivalent 174
- 2) Pentaerythritoltetraakis(mercaptopropionate)
- 3) Tetrabromobisphenol-A diglycidyl ether: Epoxy equivalent 400
- 4) Pentaerythritoltetraakis(thioglycolate)
- 5) Bisphenol-A diglycidyl ether: Epoxy equivalent 190
- 6) Thiodiphenol diglycidyl ether: Epoxy equivalent 178
- 7) Tetrakis(2-mercaptoethylthiomethyl)methane
- 8) Hexahydrophthalic acid
- 9) Vinylcyclohexene diepoxyde: Epoxy equivalent 75

Table-2

Epoxy resin (g)	Curing agent (g)	Mold treatment	Refrac- tive index	Abbe's number	Weather- ability	Appea- rance	Release- character- istic	Sur- face accuracy
Comp. Example-3 Vinylcyclo- hexene epoxide (20)	TMEM (31.4)	No treatment	—	—	—	—	—	—
Comp. Example-4	"	"	External release treatment (YSR-6209)	1.64	44	O	Colorless trans- parent	X
Comp. Example-5	"	"	Reuse of External release treatment (mold used in Comp. Ex. 4)	—	—	—	X	—
Comp. Example-6	"	"	Use of PP mold	1.64	44	O	Colorless trans- parent	X
Comp. Example-7	BPFEDGE (17.4)	PMP (12.2)	No treatment	—	—	—	X	—
Comp. Example-8	"	"	External release treatment (MS-181)	1.60	37	O	Colorless trans- parent	X
Comp. Example-9	"	"	Reuse of External release treatment (mold used in Comp. Ex. 8)	—	—	—	X	—
Comp. Example-10	"	"	Use of PP mold	1.60	37	O	Colorless trans- parent	X

What is claimed is:

1. A polysulfide base resin lens comprising forming a mixture containing at least one resin selected from the group consisting of epoxy/episulfide resins having at least two epoxy groups and/or episulfide groups, at least one polythiol compound having at least two functional groups and at least one internal releasing agent; casting and polymerizing the mixture to form said lens.

2. The lens of claim 1 wherein the mole ratio of the mercapto groups in at least one polythiol compound to sum of epoxy groups and episulfide groups in at least one epoxy resin is from about 0.1 to about 2.0.

3. The lens of claim 1 wherein the mole ratio of the mercapto groups in at least one polythiol compound to sum of epoxy groups and episulfide groups in at least one epoxy resin is from about 0.2 to about 1.2.

4. The lens of claim 1 comprising casting polymerization in the presence of catalyst.

5. The lens of claim 1 comprising casting polymerization adding an optical stabilizer and an ultra violet absorber.

6. The lens of claim 1 wherein said internal releasing agent is present in an amount of from about 1 to about 10000 ppm based on the total weight of the sum of said epoxy resins and said polythiol compounds.

7. The lens of claim 1 wherein said internal releasing agent is surface active agent.

8. The lens of claim 7 wherein said surface active agent is an ionic surface active agent.

9. The lens of claim 7 wherein said surface active agent is a nonionic surface active agent.

10. The lens of claim 8 wherein said ionic surface active agent is an anionic surface active agent.

11. The lens of claim 8 wherein said

ionic surface active agent is a cationic surface active agent.

12. The lens of claim 10 wherein said anionic surface active agent is a phosphoric acid ester base surface active agent.

13. The lens of claim 11 wherein said cationic surface active agent is an alkyl quarternary ammonium salt.

14. The lens of claim 9 wherein said nonionic surface active agent is a fluorine base nonionic surface active agent having a perfluoroalkyl group and having a hydroxyalkyl group or phosphoric acid ester group.

15. The lens of claim 9 wherein said nonionic surface active agent is a silicon base nonionic surface active agent having a dimethylpolysiloxane group and having a hydroxyalkyl group or phosphoric acid ester group.

16. The lens of claim 12 wherein said phosphoric acid ester base surface active agent is an acidic phosphoric acid ester base surface

active agent.

17. The lens of claim 16 wherein said acidic phosphoric acid ester base surface active agent is at least one compound selected from isopropyl acid phosphate, diisopropyl acid phosphate, butyl acid phosphate, dibutyl acid phosphate, octyl acid phosphate, dioctyl acid phosphate, isodecyl acid phosphate, diisodecyl acid phosphate, tridecanol acid phosphate and bis(tridecanol) acid phosphate.

18. The lens of claim 13 wherein said alkyl quarternary ammonium salt is at least one salt selected from halogenide, phosphate and sulfate of trimethylcetylammmonium, trimethylstearylammnonium, dimethylethylcetylammnonium, triethylidodecylammnonium, trioctylmethylammnonium and diethylcyclohexyl-decylammnonium.

19. A process for preparing of polysulfide base resin lens of claim 1.

20. A process for preparing of polysulfide base resin lens of claim 2.

21. A process for preparing of polysulfide

base resin lens of claim 3.

22. A process for preparing of polysulfide  
base resin lens of claim 4.

23. A process for preparing of polysulfide  
base resin lens of claim 5.

24. A process for preparing of polysulfide  
base resin lens of claim 6.

25. A process for preparing of polysulfide  
base resin lens of claim 7.

26. A process for preparing of polysulfide  
base resin lens of claim 8.

27. A process for preparing of polysulfide  
base resin lens of claim 9.

28. A process for preparing of polysulfide  
base resin lens of claim 10.

29. A process for preparing of polysulfide  
base resin lens of claim 11.

30. A process for preparing of polysulfide base resin lens of claim 12.

31. A process for preparing of polysulfide base resin lens of claim 13.

32. A process for preparing of polysulfide base resin lens of claim 14.

33. A process for preparing of polysulfide base resin lens of claim 15.

34. A process for preparing of polysulfide base resin lens of claim 16.

35. A process for preparing of polysulfide base resin lens of claim 17.

36. A process for preparing of polysulfide base resin lens of claim 18.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP89/00454

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) \*

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl<sup>4</sup> G02B1/04

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched :

Classification System	Classification Symbols
IPC	G02B1/04, C08G59/66, C08G75/04
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched .	

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT \*

Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages ***	Relevant to Claim No. 13
X	JP, A, 59-87126 (Showa Denko Kabushiki Kaisha) 19 May 1984 (19. 05. 84) (Family: none)	1-36

\* Special categories of cited documents: \*

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

May 30, 1989 (30. 05. 89)

Date of Mailing of this International Search Report

June 12, 1989 (12. 06. 89)

International Searching Authority

Japanese Patent Office

Signature of Authorized Officer